

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物を用いる加硫ゴム組成物の接着方法

技術分野

- [0001] 本発明は、熱可塑性エラストマー組成物を用いる加硫ゴム組成物の接着方法に関する。

背景技術

- [0002] 一般的に、ウェザーストリップ、ガラスラン等のゴム製品の製造は、ゴム組成物からなる押出し加硫成形品を裁断し、一方または双方から金型にセットし、さらにキャビティに同種ゴム成形材料を注入して加硫成形することにより行っていた。
- [0003] しかしながら、このような加硫成形には、加硫成形品と同種のゴム成形材料の加硫に時間がかかり、また、接着部の解体ができないためリサイクル性がないという問題があった。
- [0004] このような問題を解決する手段として、加硫成形せずに熱可塑性エラストマーにより接着する方法が知られており、このような熱可塑性エラストマーとして、「エチレンプロピレン非共役ジエン三元共重合体 (EPDM) のゴム配合物からなる加硫成形品に対して、融着表皮層または融着成形体を形成するに際して使用する組成物であって、熱可塑性エラストマー100重量部に対して、エチレン／1-オクテンコポリマー：5〜45重量部が配合されてなり、前記エチレン／1-オクテンコポリマーが、その1-オクテン含量を10〜30質量%とし、かつ、該ポリマーの分子量分布 M_w/M_n が1.0〜3.5の範囲内にある、ことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物」が知られている(特許文献1参照。)

- [0005] 特許文献1：特開平9-40814号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、上記特許文献1に記載の熱可塑性エラストマー組成物は、充填剤や可塑剤の添加により硬度、モジュラス、加工性等の物性が低下する場合があるため、接着性も低下するものと考えられている。

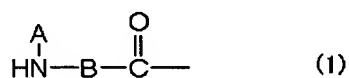
[0007] したがって、本発明は、リサイクル性を保持しつつ、接着性にも優れる、熱可塑性エラストマー組成物を用いる加硫ゴム組成物の接着方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] そこで、本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、加硫ゴム組成物からなる部材同士の接着に特定の熱可塑性エラストマー組成物を用いることにより、リサイクル性を保持しつつ、接着性にも優れることを見出し、本発明を達成するに至った。すなわち、本発明は、下記(I)～(XIV)に記載の熱可塑性エラストマー組成物を用いる加硫ゴム組成物の接着方法を提供する。

[0009] (I) 熱可塑性エラストマー組成物を用いる加硫ゴム組成物の接着方法であって、
上記熱可塑性エラストマー組成物が、熱可塑性エラストマーと充填剤とを含有し、
上記熱可塑性エラストマーが、主鎖の少なくとも一部に上記加硫ゴム組成物のゴム成分を形成するモノマー単位を有し、かつ、下記式(1)で表される構造および／または含窒素複素環を含有する側鎖を有し、
上記加硫ゴム組成物からなる第1の部材と第2の部材とを、上記熱可塑性エラストマー組成物を介して接着させる加硫ゴム組成物の接着方法。

[0010] [化1]



[0011] 式中、Aは炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、Bは単結合；酸素原子、アミノ基NR'（R'は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

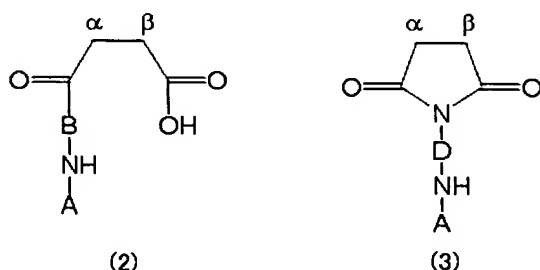
[0012] (II) 上記接着が、溶融させた状態（溶融状態）の上記熱可塑性エラストマー組成物を、上記第1の部材および／または上記第2の部材の接着すべき表面に塗布した後、圧着して行われる上記(I)に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

[0013] (III) 上記接着が、溶融させた状態の上記熱可塑性エラストマー組成物を、上記第1の部材と上記第2の部材との間に射出または押出しして行われる上記(I)に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

[0014] (IV) 上記接着が、上記熱可塑性エラストマー組成物からなるシート状物を、上記第1の部材および上記第2の部材の接着すべき表面で挟んだ後、該シート状物が溶融する温度以上で加熱圧着して行われる上記(I)に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

[0015] (V) 上記式(1)で表される構造を含有する側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式(2)または(3)で表される構造を含有する上記(I)～(IV)のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

[0016] [化2]



[0017] 式中、Aは炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR' (R' は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0018] (VI) 上記含窒素複素環を含有する側鎖が、下記式(4)で表される構造を含有する上記(I)～(V)のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

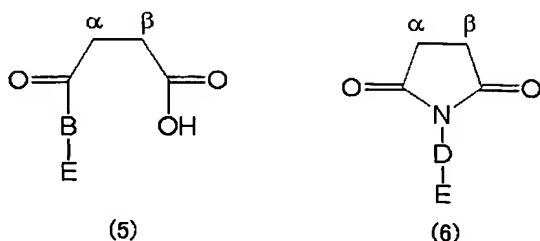
[0019] [化3]



[0020] 式中、Eは含窒素複素環であり、Bは単結合；酸素原子、アミノ基NR' (R' は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0021] (VII) 上記含窒素複素環を含有する側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式(5)または(6)で表される構造を含有する上記(VI)に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

[0022] [化4]



- [0023] 式中、Eは含窒素複素環であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR'（R'は水素原子または炭素数1〜10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。
- [0024] (VIII) 上記含窒素複素環が、5または6員環である上記(I)〜(VII)のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [0025] (IX) 上記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、ピリジン環、イミダゾール環またはヒダントイン環である上記(VIII)に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [0026] (X) 上記加硫ゴム組成物のゴム成分を形成するモノマー単位が、エチレン、プロピレン、イソプレンおよびブタジエンからなる群より選択される少なくとも一種を有し、それと同種の単位を上記熱可塑性エラストマーの主鎖の少なくとも一部に有する上記(I)〜(IX)のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [0027] (XI) 上記加硫ゴム組成物のゴム成分が、エチレンプロピレン非共役ジエン三元共重合体(EPDM)であり、上記熱可塑性エラストマーが、主鎖の少なくとも一部にエチレン単位およびプロピレン単位を有する上記(X)に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [0028] (XII) 上記熱可塑性エラストマーの主鎖を構成するエラストマー性ポリマーが、エチレンプロピレン共重合体(EPM)もしくはエチレンプロピレン非共役ジエン三元共重合体(EPDM)またはこれらの混合物である上記(XI)に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [0029] (XIII) 上記加硫ゴム組成物のゴム成分のエチレン含有質量%と上記熱可塑性エラストマーのエチレン含有質量%との差が、25質量%以下である上記(I)〜(XII)のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

- [0030] (XIV) 上記熱可塑性エラストマー組成物が、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して上記充填剤を1〜100質量部含有する上記(I)〜(XIII)のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

発明の効果

- [0031] 以下に説明するように、本発明によれば、リサイクル性を保持しつつ、接着性にも優れる、熱可塑性エラストマー組成物を用いる加硫ゴム組成物の接着方法を提供することができるため有用である。

発明を実施するための最良の形態

- [0032] 以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いる加硫ゴム組成物の接着方法(以下、単に「本発明の接着方法」という。)は、以下に詳述する特定の熱可塑性エラストマー組成物を用いる加硫ゴム組成物の接着方法であって、該加硫ゴム組成物からなる第1の部材と第2の部材とを、該熱可塑性エラストマー組成物を介して接着させる加硫ゴム組成物の接着方法である。

- [0033] 本発明において、上記接着の手段は、溶剤を用いず、熱可塑性エラストマー組成物の加熱融着現象を利用するものである。

具体的には、第1の部材および第2の部材の少なくともどちらか一方が固定されていない場合においては、加熱により熔融状態とした熱可塑性エラストマー組成物を第1の部材および／または第2の部材の接着すべき表面に塗布した後、該部材同士を圧着する手段;熱可塑性エラストマー組成物からなるシート状物を第1の部材および第2の部材の接着すべき表面で挟んだ後、該シート状物が熔融する温度で該部材同士を加熱圧着する手段;等が好適に例示される。

一方、第1の部材および第2の部材が接触しない状態で固定されている場合においては、加熱により熔融状態とした熱可塑性エラストマー組成物を該部材間に射出もしくは押出し又は必要に応じて射出もしくは押出し後に該部材同士を更に圧着する手段;熱可塑性エラストマー組成物を該部材間に挿入した後、該熱可塑性エラストマー組成物が熔融する温度で該部材同士を加熱圧着する手段;等が好適に例示される。

[0034] これらのうち、被着体である部材がシート状等の平滑な表面形態を有する場合は、圧着、加熱圧着および射出のいずれの手段であっても良好に接着させることができるが、被着体である部材が複雑な凹凸形状等の表面形態を有する場合は、圧着に比べ容易に接着させることができ、かつ、圧着と同等程度の接着効果が得られる理由から射出する手段であるのが好ましい。そのため、本発明において、上記接着の手段は、加硫ゴム組成物が実際に部品製造に用いられる多くの場面（例えば、パッキン類、窓枠類、ホース類）では、射出する手段であるのが好ましい。

[0035] ここで、圧着とは、第1の部材および第2の部材の接着すべき表面同士を、熱可塑性エラストマー組成物を介して、プレスにより接着させることをいい、加熱圧着とは、加熱しながらの圧着のことをいう。

また、射出とは、上述したように、第1の部材および第2の部材が接触しない状態で固定された場合において、加熱により溶融した熱可塑性エラストマー組成物を該部材間に充填する方法であり、十分な射出圧力により該部材同士を接着する手段を用い、射出圧力とは、溶融した熱可塑性エラストマー組成物を射出するために成形機内で発生させる圧力のことをいう。

また、押出しとは、加熱により溶融した熱可塑性エラストマー組成物をスクリー回転等により第1の部材および第2の部材との間に充填する方法であり、押出し時の押出し圧力により該部材同士を接着する手段を用いる。

[0036] また、熱可塑性エラストマー組成物からなるシート状物とは、例えば、熱可塑性エラストマー組成物を圧延加工することによって得られる、厚さ（シート厚）が0.1～10mm、好ましくは0.5～5mmのものである。

[0037] 本発明においては、上記圧着を行う際のプレス圧力は、各部材を構成する加硫ゴム組成物の種類によって調節することができ、例えば、加硫ゴム組成物のゴム成分がEPDMである場合は、1kPa以上であれば特に限定されず、0.1MPa～10MPaであることが好ましい。

また、本発明においては、上記圧着に要する時間（圧着時間）は特に限定されないが、作業性および接着性が優れる観点から、1～5分程度であることが好ましい。

さらに、本発明においては、上記圧着に要する温度（圧着温度）は、接着効率の観

点から、150〜220℃であることが好ましく、180〜200℃であることがより好ましい。なお、上記加熱圧着に係る加熱温度、すなわち、熱可塑性エラストマー組成物からなるシート状物もしくは熱可塑性エラストマーが溶融する温度は、150〜220℃程度である。

[0038] 本発明においては、上記射出を行う際の射出圧力は、各部材を構成する加硫ゴム組成物の種類によって調節することができ、例えば、加硫ゴム組成物のゴム成分がEPDMである場合は、0.1MPa以上であれば特に限定されず、0.5MPa〜10MPaであることが好ましい。

また、本発明においては、上記押出しを行う際の圧力は、各部材を構成する加硫ゴム組成物の種類によって調節することができ、例えば、加硫ゴム組成物のゴム成分がEPDMである場合は、0.1MPa以上であれば特に限定されず、0.5MPa〜20MPaであることが好ましい。

[0039] 次に、本発明の接着方法に用いる加硫ゴム組成物および熱可塑性エラストマー組成物について詳述する。

[0040] <加硫ゴム組成物>

本発明の接着方法に用いる加硫ゴム組成物は、ゴム成分と充填剤とを含有する未加硫のゴム組成物を加硫して得られる加硫ゴム組成物であれば特に限定されない。

本発明においては、上記ゴム成分を形成するモノマー単位が、エチレン、プロピレン、イソプレンおよびブタジエンからなる群より選択される少なくとも一種を有していることが好ましい。

このようなゴム成分としては、具体的には、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、EPDMなどのジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物;EPM、エチレン-アクリルゴム(AEM)、エチレン-ブテンゴム(EBM)、ポリエチレンゴム、ポリプロピレンゴムなどのオレフィン系ゴム;等が挙げられる。

これらのうち、EPDM、EPM、EBMであることが好ましく、EPDMであることがより好ましい。

[0041] 本発明においては、上記ゴム成分は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよ

い。2種以上を併用する場合の混合比は、加硫ゴム組成物が用いられる用途、加硫ゴム組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

- [0042] また、充填剤としては、具体的には、例えば、カーボンブラック、シリカ、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー等が挙げられる。

充填剤の含有量は特に限定されず、必要に応じて、上記ゴム成分100質量部に対して、10〜200質量部、好ましくは50〜120質量部含有させることができる。

- [0043] 未加硫のゴム組成物の加硫は、加硫剤、および、必要に応じて加硫助剤、加硫促進剤、加硫遅延剤等を該ゴム組成物に添加し、120〜200℃、好ましくは140〜190℃に加熱して行うが特にこれに限定されない。

このような加硫剤としては、イオウ系、有機過酸化物系、金属酸化物系、フェノール樹脂、キノンジオキシム等の加硫剤が挙げられる。

イオウ系加硫剤としては、具体的には、例えば、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

有機過酸化物系の加硫剤としては、具体的には、例えば、ベンゾイルパーオキシaid、*t*-ブチルヒドロパーオキシaid、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシaid、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジ(パーオキシルベンゾエート)等が挙げられる。

その他として、酸化マグネシウム、リサージ(酸化鉛)、*p*-キノンジオキシム、テトラクロロ-*p*-ベンゾキノ、*p*-ジベンゾイルキノンジオキシム、ポリ-*p*-ジニトロベンゼン、メチレンジアニリン等が挙げられる。

- [0044] 加硫助剤としては、具体的には、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、アミン類；アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸などの脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛などの脂肪酸亜鉛；等が挙げられる。

加硫促進剤としては、具体的には、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMT

D)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)等のチウラム系;ヘキサメチレンテトラミンなどのアルデヒド・アンモニア系;ジフェニルグアニジン等のグアニジン系;2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルファイド(DM)などのチアゾール系;N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N- ϵ -ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系;等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

加硫遅延剤としては、具体的には、例えば、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸などの有機酸;N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソフェニル- β -ナフチルアミン、N-ニトロソトリメチルジヒドロキノリンの重合体などのニトロソ化合物;トリクロルメラニンなどのハロゲン化物;2-メルカプトベンツイミダゾール;N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド(サントガードPVI);等が挙げられる。

これらの加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤、加硫遅延剤等の含有量は、特に限定されないが、未加硫のゴム組成物100質量部に対して、0.1-20質量部であることが好ましく、1-10質量部であることがより好ましい。

[0045] <熱可塑性エラストマー組成物>

本発明の接着方法に用いる熱可塑性エラストマー組成物は、後述する熱可塑性エラストマーと充填剤とを含有する組成物であって、熱可塑性エラストマー100質量部に対して充填剤を1-100質量部、好ましくは5-50質量部含有している。充填剤の含有量がこの範囲であれば、得られる熱可塑性エラストマー組成物を用いる本発明の接着方法において、接着性が良好となり、さらに接着後の強度が向上するため好ましい。また、得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム物性(硬度、モジュラス)の調整が容易にできる観点からも好ましい。

以下に、熱可塑性エラストマー組成物を構成する熱可塑性エラストマーおよび充填剤について詳述する。

[0046] 熱可塑性エラストマー組成物を構成する熱可塑性エラストマーは、主鎖を形成する天然高分子または合成高分子のエラストマー性ポリマーの少なくとも一部に上記加硫ゴム組成物のゴム成分を形成するモノマー単位と同様の単位を有し、かつ、上記式(1)で表される構造および/または含窒素複素環を含有する側鎖を有する。

本発明において、「側鎖」とは、エラストマー性ポリマーの側鎖および末端をいう。また、「上記式(1)で表される構造および／または含窒素複素環を含有する側鎖を有する」とは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子(通常、炭素原子)に、上記式(1)で表される構造および／または含窒素複素環が化学的に安定な結合(例えば、共有結合、イオン結合等)をしていることを意味する。

[0047] 上記熱可塑性エラストマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であり、そのガラス転移点が室温(25℃)以下のポリマー、すなわちエラストマーであって、その少なくとも一部に上記加硫ゴム組成物のゴム成分を形成するモノマー単位を有するものであれば特に限定されない。

このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的には、例えば、上述した加硫ゴム組成物のゴム成分と同様、NR、IR、BR、1, 2-ブタジエンゴム、SBR、NBR、EPDMなどのジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物;EPM、AEM、EBM、ポリエチレンゴム、ポリプロピレンゴムなどのオレフィン系ゴム;等が挙げられる。

これらのうち、エチレン単位およびプロピレン単位を有するEPM、EPDMであることが、熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物(以下、単に「熱可塑性エラストマー(組成物)」という場合がある。)の耐熱性および耐候性が良好となるため好ましい。

[0048] また、上記エラストマー性ポリマーは、樹脂成分を含むエラストマー性ポリマーであってもよく、その具体例としては、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー(例えば、SBS、SIS、SEBS等)、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマー、ポリアミド系エラストマー性ポリマー等が挙げられる。

[0049] さらに、上記エラストマー性ポリマーは、液状または固体状であってもよく、その分子量は特に限定されず、熱可塑性エラストマー(組成物)が用いられる用途、ならびにこれらに要求される物性等に応じて適宜選択することができる。

熱可塑性エラストマー(組成物)を加熱(脱架橋)した時の流動性を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは液状であることが好ましく、例えば、イソプレンゴム、

ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が1,000〜100,000であることが好ましく、1,000〜50,000程度であることが特に好ましい。

一方、熱可塑性エラストマー(組成物)の強度を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは固体状であることが好ましく、例えば、イソpreneゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が100,000以上であることが好ましく、500,000〜1,500,000程度であることが特に好ましい。

本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(Gel permeation chromatography(GPC))により測定した重量平均分子量(ポリスチレン換算)である。測定にはテトラヒドロフラン(THF)を溶媒として用いるのが好ましい。

[0050] 本発明においては、上記エラストマー性ポリマーを2種以上混合して用いることができる。この場合の各エラストマー性ポリマー同士の混合比は、熱可塑性エラストマー(組成物)が用いられる用途、熱可塑性エラストマー(組成物)に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

また、上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点は、上述したように25℃以下であることが好ましく、該エラストマー性ポリマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上の該エラストマー性ポリマーを混合して用いる場合は、ガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であることが好ましい。上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点がこの範囲であれば、熱可塑性エラストマー(組成物)からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。

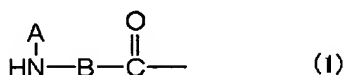
本発明において、ガラス転移点は、示差走査熱量測定(DSC-Differential Scanning Calorimetry)により測定したガラス転移点である。昇温速度は10℃/minにするのが好ましい。

[0051] 本発明においては、上記スチレン-ブタジエンゴム(SBR)の結合スチレン量、水添エラストマー性ポリマー等の水添率等は、特に限定されず、熱可塑性エラストマー(組成物)が用いられる用途、熱可塑性エラストマー(組成物)に要求される物性等に応じて任意の比率に調整することができる。

[0052] 上記熱可塑性エラストマーは、上記エラストマー性ポリマーに、下記式(1)で表され

る構造および／または含窒素複素環を含有する側鎖を有するものである。

[0053] [化5]



[0054] 式中、Aは炭素数1〜30のアルキル基、炭素数7〜20のアラルキル基または炭素数6〜20のアリール基であり、Bは単結合；酸素原子、アミノ基NR'（R'は水素原子または炭素数1〜10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0055] 置換基Aは、上記の炭素数1〜20のアルキル基、炭素数7〜20アラルキル基または炭素数6〜20のアリール基であれば特に限定されない。

このような置換基Aとしては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、ステアシル基などの直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチルヘブチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐状のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基(o-, m-, p-)、ジメチルフェニル基、メシチル基などのアリール基；等が挙げられる。

これらのうち、アルキル基、特に、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、2-エチルヘキシル基であることが、得られる熱可塑性エラストマー（組成物）の加工性が良好となるため好ましい。

[0056] 置換基Bは、単結合；酸素原子、アミノ基NR'（R'は水素原子または炭素数1〜10のアルキル基）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であれば特に限定されない。

このような置換基Bとしては、具体的には、例えば、単結合；酸素原子、イオウ原子またはアミノ基NR'（R'は水素原子または炭素数1〜10のアルキル基）；これらの原子または基を含んでもよい炭素数1〜20のアルキレン基またはアラルキレン基；これらの原子または基を末端に有する、炭素数1〜20のアルキレンエーテル基（アルキレンオキシ基、例えば、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基）、アルキレンアミノ基（例えば、 $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基等）またはアルキレンチオエーテル基（アルキレンチオ基、例えば、 $-\text{S}$

—CH₂CH₂—基); これらを末端に有する、炭素数1〜20のアラルキレンエーテル基(アラルキレンオキシ基)、アラルキレンアミノ基またはアラルキレンチオエーテル基; 等が挙げられる。

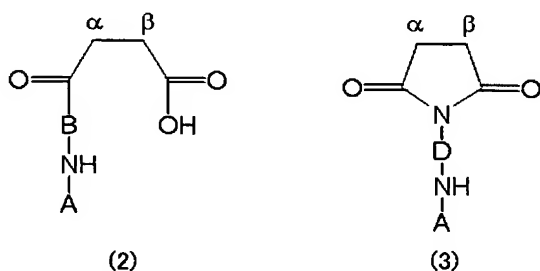
[0057] ここで、上記アミノ基NR' の炭素数1〜10のアルキル基としては、異性体を含む、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

上記置換基Bの酸素原子、イオウ原子およびアミノ基NR' ; ならびに; これらの原子または基を末端に有する炭素数1〜20の、アルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基、アルキレンチオエーテル基、または、アラルキレンエーテル基、アラルキレンアミノ基、アラルキレンチオエーテル基等の酸素原子、アミノ基NR' およびイオウ原子は、隣接するカルボニル基と組み合わせられ共役系のエステル基、アミド基、イミド基、チオエステル基等を形成することが好ましい。

これらのうち、置換基Bは、共役系を形成する、酸素原子、イオウ原子またはアミノ基; これらの原子または基を末端に有する、炭素数1〜20のアルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基またはアルキレンチオエーテル基であることが好ましく、アミノ基(NH)、アルキレンアミノ基(—NH—CH₂—基、—NH—CH₂CH₂—基、—NH—CH₂CH₂CH₂—基)、アルキレンエーテル基(—O—CH₂—基、—O—CH₂CH₂—基、—O—CH₂CH₂CH₂—基)であることが特に好ましい。

[0058] 上記熱可塑性エラストマーは、上記式(1)で表される構造を含有する側鎖を、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(2)または(3)で表される構造を含有する側鎖として有していることが好ましい。

[0059] [化6]



[0060] 式中、Aは炭素数1〜30のアルキル基、炭素数7〜20のアラルキル基または炭素

数6〜20のアリール基であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR'（R'は水素原子または炭素数1〜10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0061] ここで、置換基Aは上記式(1)の置換基Aと基本的に同様であり、置換基BおよびDはそれぞれ独立に、上記式(1)の置換基Bと基本的に同様である。

ただし、上記式(3)における置換基Dは、上記式(1)の置換基Bで例示した中でも、単結合；酸素原子、アミノ基NR' またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1〜20のアルキレン基またはアラルキレン基のイミド窒素と共役系を形成するものであることが好ましく、アルキレン基であることが特に好ましい。すなわち、上記式(3)のイミド窒素とともに、酸素原子、アミノ基NR' またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1〜20のアルキレンアミノ基またはアラルキレンアミノ基を形成することが好ましく、アルキレンアミノ基を形成することが特に好ましい。

このような置換基Dとしては、具体的には、例えば、単結合；上記した酸素原子、イオウ原子またはアミノ基を末端に有する炭素数1〜20の、アルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基、アルキレンチオエーテル基またはアラルキレンエーテル基、アラルキレンアミノ基、アラルキレンチオエーテル基等；異性体を含む、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、フェニレン基、キシリレン基等が挙げられる。

[0062] 上記式(1)あるいは上記式(2)または(3)で表される構造を含有する側鎖は、上記エラストマー性ポリマーを構成する単量体100モル%に対して0.1〜50モル%の割合（導入率）で導入されていることが好ましい。0.1モル%未満では架橋時の強度が十分でない場合があり、50モル%を超えると架橋密度が高くなりゴム弾性が失われる場合がある。導入率がこの範囲であれば、エラストマー性ポリマーの側鎖同士の相互作用が分子間または分子内で起こり、これらがバランス良く形成されるため、得られる熱可塑性エラストマー（組成物）の架橋時の引張強度が高いため接着性に優れ、リサイクル性にも優れ、さらに、圧縮永久歪が良好となる。これらの特性がより優れる点で、0.1〜30モル%の割合で側鎖が導入されているのがより好ましく、0.5〜20モル%の割合で側鎖が導入されているのがさらに好ましい。

[0063] また、上述したように、上記熱可塑性エラストマーは、上記エラストマー性ポリマーに、上記式(1)あるいは上記式(2)または(3)で表される構造を含有する側鎖に代わって、もしくは該側鎖とともに、含窒素複素環を含有する側鎖を有している。

本発明においては、この含窒素複素環は、直接または有機基を介して上記エラストマー性ポリマーの主鎖に導入される。

[0064] 上記含窒素複素環は、複素環内に窒素原子を含むものであれば複素環内に窒素原子以外のヘテロ原子、例えば、イオウ原子、酸素原子、リン原子等を有するものでも用いることができる。ここで、複素環化合物を用いるのは、複素環構造を有すると架橋を形成する水素結合が強くなり、得られる熱可塑性エラストマー(組成物)の引張強度が向上し、接着性が優れるためである。

また、上記含窒素複素環は置換基を有していてもよく、該置換基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基;メトキシ基、エトキシ基、(イソ)プロポキシ基などのアルコキシ基;フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子からなる基;シアノ基;アミノ基;芳香族炭化水素基;エステル基;エーテル基;アシル基;チオエーテル基;等が挙げられ、これらを組み合わせて用いることもできる。これらの置換基の置換位置は特に限定されず、置換基数も限定されない。

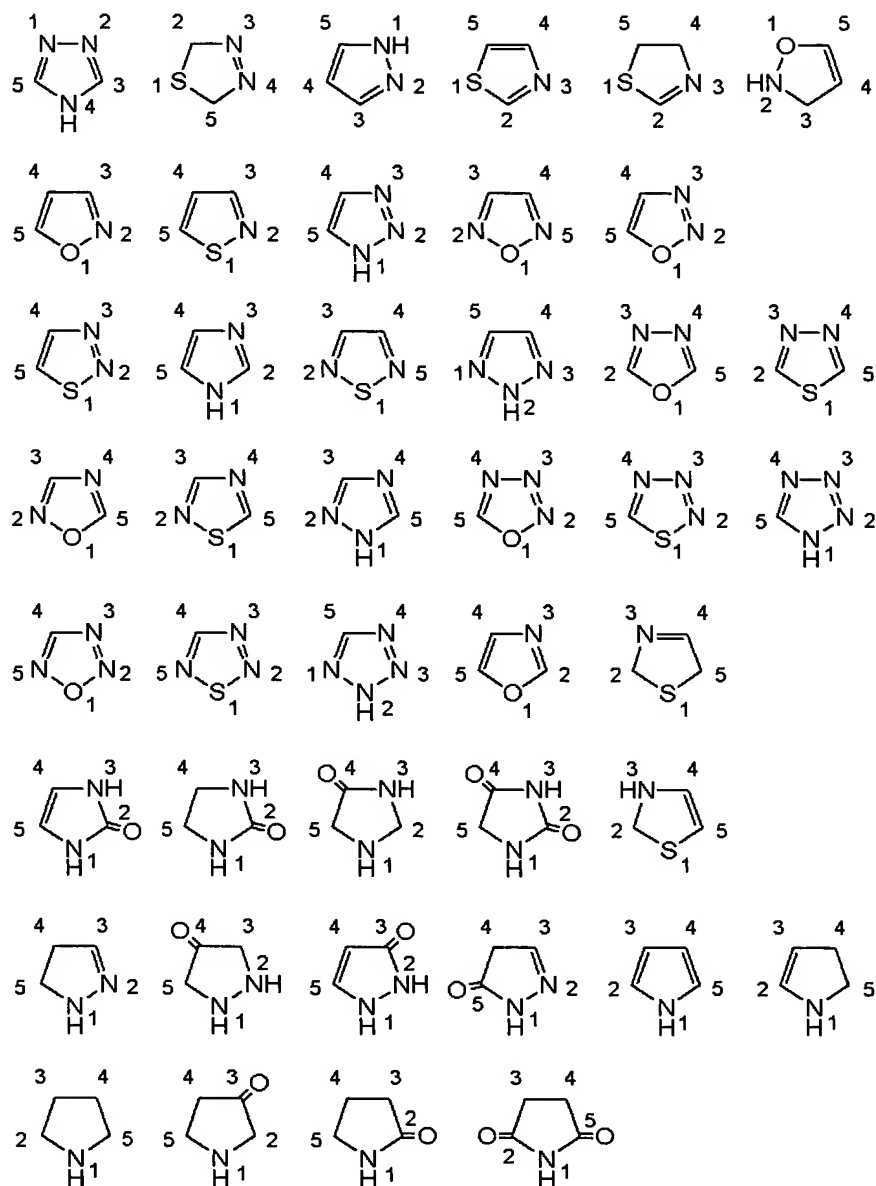
さらに、上記含窒素複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、芳香族性を有していると得られる熱可塑性エラストマー(組成物)の架橋時の引張強度がより高くなり、接着性がより向上するため好ましい。

[0065] 上記含窒素複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。

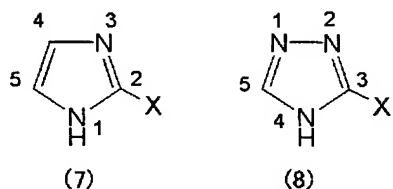
このような含窒素複素環としては、具体的には、例えば、ピロロリン、ピロリドン、オキシインドール(2-オキシインドール)、インドキシル(3-オキシインドール)、ジオキシインドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、 β -イソインジゴ、モノポルフィリン、ジポルフィリン、トリポルフィリン、アザポルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロポルフィリン、クロロフィル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリドン、インダゾ

ール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロール、ピロリン、インドール、インドリン、オキシルインドール、カルバゾール、フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオキサジン、フタラジン、プテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、ベンゾフラザン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミン、アデニン、グアニン、チミン、シトシンおよびこれらの誘導体等が挙げられる。これらのうち、特に含窒素5員環については、下記の化合物、下記式(7)で表されるイミダゾール誘導体および下記式(8)で表されるトリアゾール誘導体が好ましく例示される。また、これらは上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

[0066] [化7]



[0067] [化8]

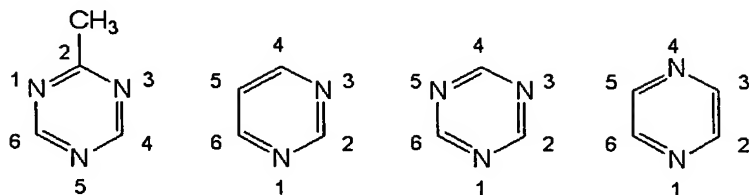
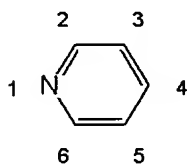


[0068] 式中、置換基Xは、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、上記式(1)の置換基Aと基本的に同様である。

[0069] また、含窒素6員環については、下記の化合物が好ましく例示される。これらについ

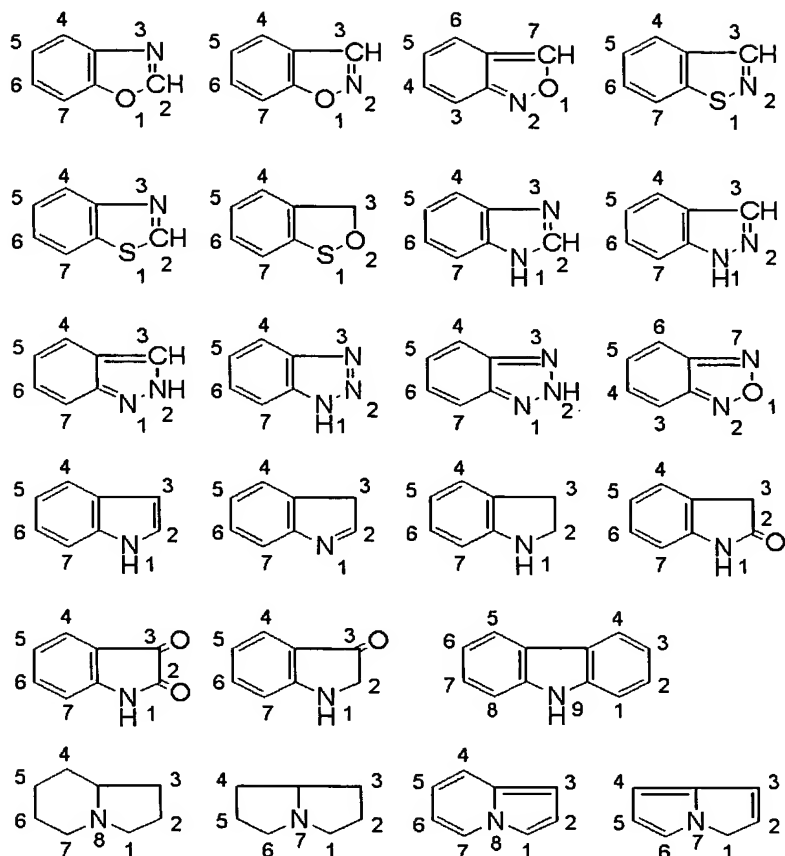
ても上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

[0070] [化9]



[0071] また、上記含窒素複素環とベンゼン環または含窒素複素環同士が縮合したものも用いることができ、具体的には、下記の縮合環が好適に例示される。これらの縮合環についても上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素原子が付加または脱離されたものであってもよい。

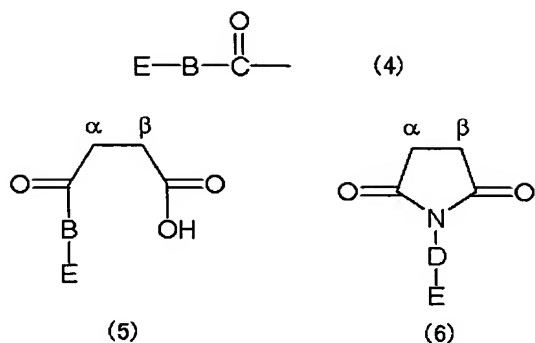
[0072] [化10]



[0073] このような含窒素複素環のうち、トリアゾール環、ピリジン環、チアゾール環、チアジ
アゾール環、イミダゾール環およびヒダントイン環であることが、得られる熱可塑性エラ
ストマー（組成物）のリサイクル性、圧縮永久歪、機械的強度および硬度に優れるた
め好ましい。

[0074] 上記熱可塑性エラストマーは、上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合、
該含窒素複素環を含有する側鎖を、下記式(4)で表される構造を含有する側鎖とし
て有していることが好ましく、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式(5)または(6)
で表される構造を含有する側鎖として有していることがより好ましい。

[0075] [化11]



[0076] 式中、Eは含窒素複素環であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR'（R' は水素原子または炭素数1〜10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0077] ここで、含窒素複素環Eは、具体的には、上記で例示した含窒素複素環が挙げられる。

また、置換基BおよびDはそれぞれ独立に、上記式(1)の置換基Bと基本的に同様である。

ただし、上記式(6)における置換基Dは、単結合；酸素原子、アミノ基NR' またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1〜20のアルキレン基またはアラルキレン基のイミド窒素と共役系を形成するものであることが好ましく、単結合であることが特に好ましい。すなわち、上記式(6)のイミド窒素とともに、酸素原子、アミノ基NR' またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1〜20のアルキレンアミノ基またはアラルキレンアミノ基を形成するのが好ましく、上記式(6)のイミド窒素に含窒素複素環が直接結合する（単結合）のが特に好ましい。

[0078] 上記含窒素複素環を含有する側鎖は、上記エラストマー性ポリマーを構成する単量体100モル%に対して0.1〜50モル%の割合（導入率）で導入されていることが好ましい。また、上記式(1)あるいは上記式(2)または(3)で表される構造を含有する側鎖とともに、上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合、該含窒素複素環を含有する側鎖は、上記式(1)あるいは上記式(2)または(3)で表される構造を含有する側鎖と合計して、上記エラストマー性ポリマーを構成する単量体100モル%に対して0.1〜50モル%の割合（導入率）で導入されていることが好ましく、側鎖へのこれ

らの導入比(含窒素複素環を含有する側鎖／上記式(1)あるいは上記式(2)または(3)で表される構造を含有する側鎖)が、 $1/99$ ～ $99/1$ であることがより好ましく、 $10/90$ ～ $90/10$ であることがさらに好ましい。

導入率および導入比がこの範囲であれば、[0062]において記載した特性、すなわち、「架橋時の引張強度が高いため接着性に優れ、リサイクル性にも優れ、さらに、圧縮永久歪が良好となる」特性を保持しつつ、引張強度等の機械的強度をさらに向上させ、また導入される含窒素複素環に由来する熱可塑性エラストマー(組成物)の着色も抑制することができるため好ましい。

[0079] 上記熱可塑性エラストマーは、そのガラス転移点が 25°C 以下であるのが好ましく、該熱可塑性エラストマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上の熱可塑性エラストマーを併用する場合はガラス転移点の少なくとも1つは 25°C 以下であるのが好ましい。ガラス転移点が 25°C 以下であれば、成形物が室温でゴム状弾性を示す。

[0080] 上記熱可塑性エラストマーの製造方法は特に限定されず、通常の方法を選択することができ、具体的には、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーにイミノ基を導入しうる化合物を反応させる反応工程(以下、単に「反応工程A」という。)を具備する製造方法であることが好ましい。

また、上記熱可塑性エラストマーが、上記式(1)あるいは上記式(2)または(3)で表される構造を含有する側鎖に代わって、上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合は、上記熱可塑性エラストマーの製造方法は、環状酸無水物基を側鎖に有するエラストマー性ポリマーに含窒素複素環を導入しうる化合物を反応させる反応工程(以下、単に「反応工程B」という。)を具備する製造方法であることが好ましい。

さらに、上記熱可塑性エラストマーが、上記式(1)あるいは上記式(2)または(3)で表される構造を含有する側鎖とともに、上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合は、上記熱可塑性エラストマーの製造方法は、上記反応工程Aと、上記反応工程Bとを具備する製造方法であることが好ましい。なお、この場合、上記反応工程Bは、反応工程Aと同時に進行する工程として具備するものであっても、または反応工程Aの前工程もしくは後工程として具備するものであってもよいが、反応工程Aの前工程とし

て具備していることが好ましい。

- [0081] ここで、「環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマー」とは、主鎖を形成する原子に環状酸無水物基が化学的に安定な結合(共有結合)をしているエラストマー性ポリマーのことをいい、上記エラストマー性ポリマーと環状酸無水物基を導入しうる化合物とを反応させることにより得られるものである。

環状酸無水物基を導入しうる化合物としては、具体的には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等の環状酸無水物が挙げられる。

- [0082] 環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーは、通常行われる方法、例えば、上記エラストマー性ポリマーに、通常行われる条件、例えば、加熱下での攪拌等により環状酸無水物をグラフト重合させる方法で製造してもよく、また市販品を用いてもよい。

市販品としては、例えば、LIR-403(クラレ社製)、LIR-410A(クラレ社試作品)などの無水マレイン酸変性イソプレンゴム;LIR-410(クラレ社製)などの変性イソプレンゴム;クライナック110、221、231(ポリサー社製)などのカルボキシ変性ニトリルゴム;CPIB(日石化学社製)、HRPIB(日石化学社ラボ試作品)などのカルボキシ変性ポリブテン;ニユクレル(三井デュポンポリケミカル社製)、ユカロン(三菱化学社製)、タフマーM(例えば、MA8510(三井化学社製))などの無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴム;タフマーM(例えば、MH7020(三井化学社製))などの無水マレイン酸変性エチレン-ブテンゴム;アドテックスシリーズ(無水マレイン酸変性EVA、無水マレイン酸変性EMA(日本ポリオレフィン社製))、HPRシリーズ(無水マレイン酸変性EEA、無水マレイン酸変性EVA(三井・デュポンポリオレフィン社製))、ボンドファストシリーズ(無水マレイン酸変性EMA(住友化学社製))、デュミランシリーズ(無水マレイン酸変性EVOH(武田薬品工業社製))、ボンダイン(無水マレイン酸変性EEA(アトフィナ社製))、タフテック(無水マレイン酸変性SEBS、M1943(旭化成社製))、クレイトン(無水マレイン酸変性SEBS、FG1901X(クレイトンポリマー社製))、タフブレン(無水マレイン酸変性SBS、912(旭化成社製))、セプトン(無水マレイン酸変性SEPS(クラレ社製))、レクスパール(無水マレイン酸変性EEA、ET-182G、224M、234M(日本ポリオレフィン社製))、アウローレン(無水マレイン酸変性EEA

、200S、250S(日本製紙ケミカル社製))などの無水マレイン酸変性ポリエチレン;アドマー(例えば、QB550、LF128(三井化学社製))などの無水マレイン酸変性ポリプロピレン;等が挙げられる。

- [0083] イミノ基を導入しうる化合物は、複素環等の環状化合物の一部を構成しないイミノ基と、その他の活性水素基(例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等)とを分子内に有する化合物であれば特に限定されず、その具体例としては、N-メチルメタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-プロピルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-n-ペンチルエタノールアミン、N-n-ヘキシルエタノールアミン、N-n-ヘプチルエタノールアミン、N-n-オクチルエタノールアミン、N-n-ノニルエタノールアミン、N-n-デシルエタノールアミン、N-n-ウンデシルエタノールアミン、N-n-ドデシルエタノールアミン、N-(2-エチルヘキシル)エタノールアミン、N-メチルアミノプロパノール、N-メチルアミノブタノールなどのアルキルアミノアルコール類;N-フェニルアミノエタノール、N-トルイルアミノエタノール、N-フェニルアミノプロパノール、N-フェニルアミノブタノールなどの芳香族アミノアルコール類;N-メチルアミノエタンチオール、N-エチルアミノエタンチオール、N-n-プロピルアミノエタンチオール、N-n-ブチルアミノエタンチオール、N-メチルアミノプロパンチオール、N-メチルアミノブタンチオールなどのアルキルアミノチオール類;N-フェニルアミノエタンチオール、N-トルイルアミノエタンチオール、N-フェニルアミノプロパンチオール、N-フェニルアミノブタンチオールなどの芳香族アミノチオール類;N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-n-プロピルエチレンジアミン、N-メチルプロパンジアミン、N-エチルプロパンジアミン、N-メチルブタンジアミン、N, N' -ジメチルエチレンジアミン、N, N' -ジエチルエチレンジアミンなどのアルキルジアミン類;N-フェニルエチレンジアミン、N-フェニルプロパンジアミン、N-フェニルブタンジアミン、N, N' -ジフェニルエチレンジアミンなどの芳香族ジアミン類;等が挙げられる。

これらのうち、N-n-ブチルエタノールアミン、N-n-オクチルエタノールアミン、N-n-ドデシルエタノールアミンであることが好ましい。

- [0084] 上記反応工程Aは、イミノ基を導入しうる化合物と、環状酸無水物基を側鎖に有す

る上記エラストマー性ポリマーとを混合し、該化合物と該環状酸無水物基とが化学結合しうる温度(例えば、80〜200℃)で反応(環状酸無水物基を開環)させる工程である。この反応により、得られる熱可塑性エラストマーの側鎖に上記式(2)または(3)で表される構造を含有することになる。

また、イミノ基を導入しうる化合物は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に含有する環状酸無水物基の一部または全量と反応させればよい。一部とは、環状酸無水物基100モル%に対して1モル%以上が好ましく、50モル%以上であるのがより好ましく、80モル%以上であるのが特に好ましい。この範囲であれば、高物性(例えば、破断特性)が十分に発現する。圧縮永久歪に優れる点で、環状酸無水物基の全量(100モル%)を、イミノ基を導入しうる化合物と反応させるのが特に好ましい。

[0085] 含窒素複素環を導入しうる化合物としては、上記で例示した含窒素複素環そのものであってもよく、無水マレイン酸等の環状酸無水物基と反応する置換基(例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等)を有する含窒素複素環であってもよい。

[0086] 上記反応工程Bは、含窒素複素環を導入しうる化合物と、環状酸無水物基を側鎖に有する上記エラストマー性ポリマーとを混合し、該化合物と該環状酸無水物基とが化学結合しうる温度(例えば、80〜200℃)で反応(環状酸無水物基を開環)させる工程である。この反応により、得られる熱可塑性エラストマーの側鎖に上記式(5)または(6)で表される構造を含有することになる。

また、上記反応工程Bは、上記反応工程Aとともに具備している場合、上述したように、反応工程Aの先工程であることが好ましい。この場合、含窒素複素環を導入しうる化合物は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に含有する環状酸無水物基の一部と反応させればよい。一部とは、環状酸無水物基100モル%に対して1〜99モル%が好ましく、1〜90モル%がより好ましく、50〜90モル%であることがさらに好ましい。この範囲であれば、含窒素複素環を導入した効果が発現し、架橋時の引張強度等の機械的強度がより高まる。

[0087] 上記の製造方法においては、熱可塑性エラストマーの側鎖の各基(構造)、すなわち、未反応の環状酸無水物基、上記式(2)、(3)、(5)および(6)で表される構造は、NMR、IRスペクトル等の通常用いられる分析手段により確認することができる。

- [0088] 上記熱可塑性エラストマーが上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合の含窒素複素環の結合位置について説明する。なお、含窒素複素環を便宜上「含窒素 n 員環化合物($n \geq 3$)」とする。

以下に説明する結合位置(「1- n 位」)は、IUPAC命名法に基づくものである。例えば、非共有電子対を有する窒素原子を3個有する化合物の場合、IUPAC命名法に基づく順位によって結合位置を決定する。具体的には、上記で例示した5員環、6員環および縮合環の含窒素複素環に結合位置を記した。

上記熱可塑性エラストマーでは、直接または有機基を介して共重合体と結合する含窒素 n 員環化合物の結合位置は特に限定されず、いずれの結合位置(1位- n 位)でもよい。好ましくは、その1位または3位- n 位である。

- [0089] 含窒素 n 員環化合物に含まれる窒素原子が1個(例えば、ピリジン環等)の場合は、分子内でキレートが形成されやすく組成物としたときの引張強度等の物性に優れるため、3位-($n-1$)位が好ましい。

含窒素 n 員環化合物の結合位置を選択することにより、上記熱可塑性エラストマーは、該熱可塑性エラストマー同士の分子間で、水素結合、イオン結合、配位結合等による架橋が形成されやすく、リサイクル性に優れ、機械的特性に優れる。

- [0090] 本発明においては、このような熱可塑性エラストマーを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

- [0091] 熱可塑性エラストマー組成物を構成する充填剤としては、上述した加硫ゴム組成物と同様、具体的には、例えば、カーボンブラック、シリカ、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレイ、カオリンクレイ、焼成クレイ等が挙げられる。

これらのうち、カーボンブラックおよび／またはシリカを用いることが好ましい。

- [0092] カーボンブラックの種類は、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発

明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いることが好ましい。

[0093] シリカは、特に限定されず、具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ、けいそう土等が挙げられる。

また、充填剤としてシリカを用いる場合には、シランカップリング剤を併用できる。シランカップリング剤としては、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Si69)、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(Si75)、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、後述するアミノシラン化合物も用いることができる。

[0094] これらの充填剤の含有量は、上述したように、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1〜100質量部、好ましくは5〜50質量部である。なお、この充填剤の含有量は、軟化剤(例えば、パラフィンオイル、プロセスオイル、石油樹脂、植物油等)を用いた場合、さらに増加させることができるためこの範囲に限定されない。

[0095] 本発明においては、上記熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、上記熱可塑性エラストマー以外のポリマー、アミノ基を導入してなる充填剤(以下、単に「アミノ基導入充填剤」という。)、該アミノ基導入充填剤以外のアミノ基含有化合物、金属元素を含む化合物(以下、単に「金属塩」という。)、無水マレイン酸変性ポリマー、老化防止剤、酸化防止剤、顔料(染料)、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤(レベリング剤を含む)、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤、フィラーなどの各種添加剤等を含有することができる。

[0096] 上記添加剤等は、一般に用いられるものを使用することができ、以下に具体的に、その一部を例示するが、これら例示したものに限られない。

上記熱可塑性エラストマー以外のポリマーとしては、上記した理由と同様にガラス転移温度が25℃以下のポリマーが好ましい。具体的には、例えば、NR、IR、BR、1,2-ブタジエンゴム、SBR、NBR、IIR、EPDM、EPM、AEM、EBM等が挙げられ、特にIIR、EPM、EBMの不飽和結合を有さないポリマーまたは不飽和結合の少ないポリマー(例えば、EPDM)が好ましい。また、水素結合可能な部位を有するポリマーも好ましく、例えば、ポリエステル、ポリラクトン、ポリアミド等が挙げられる。

また、上記熱可塑性エラストマー組成物において、上記熱可塑性エラストマー以外のポリマーは、1種または2種以上を含有させてもよく、該ポリマーの含有量は、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1〜100質量部であることが好ましく、1〜50質量部であることがより好ましい。

[0097] 上記アミノ基導入充填剤の基体となる充填剤(以下、単に「基体となる充填剤」という場合がある。)としては、例えば、上記架橋ゴムに所望により添加することができるとして例示した充填剤が挙げられ、アミノ基の導入のしやすさ、導入割合(導入率)の調整等が容易である観点から、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウムであることが好ましく、シリカであることがより好ましい。

[0098] 上記基体となる充填剤に導入されるアミノ基(以下、単に「アミノ基」という場合がある。)は、特に限定されず、その具体例としては、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、複素環を構成するアミノ基、これらアミノ基の複数の混合アミノ基等が挙げられる。

ここで、本発明において、脂肪族アミン化合物に有するアミノ基を脂肪族アミノ基、芳香族アミン化合物に有する芳香族基に結合したアミノ基を芳香族アミノ基、複素環アミン化合物に有するアミノ基を複素環アミノ基という。

これらのうち、上記熱可塑性エラストマーとの相互作用を適度に形成し、該熱可塑性エラストマー中に効果的に分散可能であるという観点から、複素環アミノ基、複素環アミノ基を含む混合アミノ基または脂肪族アミノ基であることが好ましく、複素環アミノ基または脂肪族アミノ基であることが好ましい。

[0099] 上記アミノ基の級数は、特に限定されず、1級(-NH_2)、2級(イミノ基、 >NH)、3級(>N-)または4級($\text{>N}^+<$)のいずれであってもよい。

上記アミノ基が1級であると、熱可塑性エラストマーとの相互作用が強くなる傾向があり、組成物を調製する際の条件等によってはゲル化する場合がある。一方、上記アミノ基が3級であると、熱可塑性エラストマーとの相互作用が弱くなる傾向があり、組成物としたときの圧縮永久歪等の改善効果が小さい場合がある。

このような観点から、上記アミノ基の級数は、1級または2級であることが好ましく、2級であることがより好ましい。

[0100] すなわち、上記アミノ基としては、複素環アミノ基、複素環アミノ基を含む混合アミノ

基または1級もしくは2級の脂肪族アミノ基であることが好ましく、複素環アミノ基または1級もしくは2級の脂肪族アミノ基であることが特に好ましい。

[0101] 上記アミノ基は、上記基体となる充填剤の表面に少なくとも1つ有すればよいが、組成物としたときの圧縮永久歪等の改善効果に優れる観点から、複数有することが好ましい。

[0102] 上記アミノ基を複数有する場合は、複数のアミノ基のうち少なくとも1つは複素環アミノ基であることが好ましく、さらに1級または2級のアミノ基(脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、複素環アミノ基)を有することがより好ましい。

また、上記アミノ基は、組成物に要求される物性に応じてアミノ基の種類および級数を任意に調整できる。

[0103] 上記アミノ基導入充填剤は、上記基体となる充填剤に、上記アミノ基を導入して得られる。

上記アミノ基を導入する方法は、特に限定されず、その具体例としては、一般的に各種充填剤、補強剤等に用いられる表面処理法(例えば、表面改質法、表面被覆法等)が挙げられる。好ましい方法としては、上記基体となる充填剤と反応可能な官能基およびアミノ基を有する化合物を該充填剤に反応させる方法(表面改質法)、アミノ基を有するポリマーで上記基体となる充填剤の表面をコーティングする方法(表面被覆法)、または、充填剤の合成過程においてアミノ基を有する化合物等を反応させる方法等が挙げられる。

[0104] 上記アミノ基導入充填剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、上記熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、上記熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

上記アミノ基導入充填剤の含有量は、上記熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して、1〜200質量部であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることが特に好ましい。

[0105] 上記アミノ基導入充填剤以外のアミノ基含有化合物について説明する。

上記アミノ基含有化合物中のアミノ基は、上記アミノ基導入充填剤において説明し

たものと基本的に同様であり、また、該アミノ基の含有数は1個以上であれば特に限定されず、2個以上であることが上記熱可塑性エラストマーと2以上の架橋結合を形成することができ、物性の改善効果に優れるため好ましい。

- [0106] 上記アミノ基含有化合物中のアミノ基の級数は特に制限されず、上記アミノ基導入充填剤におけるアミノ基と同様、1級(-NH_2)、2級(イミノ基、 >NH)、3級(>N-)または4級($\text{>N}^+\text{<}$)のいずれであってもよく、上記熱可塑性エラストマー組成物に要求されるリサイクル性、圧縮永久歪、機械的強度および硬度等の物性に応じて任意に選択できる。2級アミノ基を選択すると機械的強度に優れる傾向があり、3級アミノ基を選択するとリサイクル性に優れる傾向がある。特に、2級アミノ基を2つ有すると、得られる上記熱可塑性エラストマー組成物のリサイクル性と圧縮永久歪に優れ、かつ両物性のバランスにも優れるため好ましい。

また、上記アミノ基含有化合物が、2個以上のアミノ基を含有する場合においては、該アミノ基含有化合物中における1級アミノ基数が2個以下となるようにすることが好ましく、1個以下とすることがより好ましい。1級アミノ基を3個以上有すると、該アミノ基および上記熱可塑性エラストマー中の官能基(特に、カルボニル含有基であるカルボキシ基)によって形成される(架橋)結合が強固になり、優れたリサイクル性を損なう場合がある。

- [0107] つまり、上記熱可塑性エラストマー中の官能基と上記アミノ基含有化合物中のアミノ基との結合力等を勘案してアミノ基の級数、数およびアミノ基含有化合物の構造を適宜調整、選択することができる。

- [0108] このようなアミノ基含有化合物としては、具体的には、N, N' -ジメチルエチレンジアミン、N, N' -ジエチルエチレンジアミン、N, N' -ジイソプロピルエチレンジアミン、N, N' -ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' -ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' -ジイソプロピル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' -ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、N, N' -ジエチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、N, N' , N' ' -トリメチルビス(ヘキサメチレン)トリアミンなどの2級の脂肪族ジアミン; テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミンなどの3級の脂肪族ジアミン; アミノトリアゾール、アミノピリジンなどの芳香族1級アミンと複素環状アミンとを含むポリアミン; ドデシルアミンなどの直

鎖アルキルモノアミン;ジピリジルなどの3級複素環状ジアミン;等が、圧縮永久歪、機械的強度等の改善効果が高いため好適に例示される。

これらのうち、2級の脂肪族ジアミン、芳香族1級アミンと複素環状アミンを含むポリアミンまたは3級複素環状ジアミンであるものがより好ましい。

[0109] これらの例示以外にも、上記アミノ基含有化合物としては、アミノ基を有する高分子化合物を用いることができる。

[0110] アミノ基を有する高分子化合物は、特に限定されず、その具体例としては、ポリアミド、ポリウレタン、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアミノスチレン、アミノ基含有ポリシロキサン等のポリマー、または、各種ポリマーをアミノ基を持つ化合物で変性したポリマー等が挙げられる。

これらのポリマーの平均分子量、分子量分布、粘度等の物性は、特に限定されず、上記熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、上記熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の物性とすることができる。

[0111] また、アミノ基を有する高分子化合物は、アミノ基を有する縮合性または重合性の化合物(モノマー)を重合(重付加、重縮合)させたポリマーであることが好ましく、加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物の単独縮合体または該シリル化合物とアミノ基を有さないシリル化合物との共縮合体であるアミノ基を有するポリシロキサンであることが、入手が容易で製造しやすく、分子量の調整、アミノ基の導入率の調整等が容易であるためより好ましい。

[0112] 加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物は、特に限定されず、例えば、アミノシラン化合物が挙げられ、具体的には、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミノ-3, 3-ジメチルブチルトリメトキシシラン(以上、日本ユニカー社製)などの脂肪族1級アミノ基を有するアミノシラン化合物;N, N-ビス[(3-トリメトキシシリル)プロピル]アミン、N, N-ビス[(3-トリエトキシシリル)プロピル]アミン、N, N-ビス[(3-トリプロポキシシリル)プロピル]アミン(以上、日本ユニカー社製)、3-(n-ブチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(Dynasilane1189(

デグサヒュルス社製))、N-エチルーアミノイソブチルトリメトキシシラン(Silquest A-Link 15 silane、OSiスペシャリティーズ社製)などの脂肪族2級アミノ基を有するアミノシラン化合物;N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー社製)などの脂肪族1級および2級アミノ基を有するアミノシラン化合物;N-フェニルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー社製)などの芳香族2級アミノ基を有するアミノシラン化合物;イミダゾールトリメトキシシラン(ジャパンエナジー社製)、アミノトリアゾールとエポキシシラン化合物またはイソシアネートシラン化合物等とを触媒の存在下または非存在下、室温以上の温度で反応させて得られるトリアゾールシランなどの複素環アミノ基を有するアミノシラン化合物;等が挙げられる。

これらのうち、圧縮永久歪等の物性の改善効果が高い観点から、上記した、脂肪族1級アミノ基を有するアミノシラン化合物、脂肪族2級アミノ基を有するアミノシラン化合物および脂肪族1級および2級アミノ基を有するアミノシラン化合物のアミノアルキルシラン化合物であることが好ましい。

- [0113] アミノ基を有さないシリル化合物は、加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物と異なる化合物であってアミノ基を含まない化合物であれば、特に限定されず、その具体例としては、アルコキシシラン化合物、ハロゲン化シラン化合物等が挙げられる。これらのうち、入手が容易で取り扱いやすく、得られる共縮合体の物性に優れる観点から、アルコキシシラン化合物が好ましい。

アルコキシシラン化合物としては、具体的には、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

ハロゲン化シラン化合物としては、具体的には、例えば、テトラクロロシラン、ビニルトリフルオロシラン等が挙げられる。

これらのうち、安価で取扱い等が安全である観点から、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランが好ましい。

- [0114] 加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物およびアミノ基を有さないシリル化合物は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。
- [0115] このようなアミノ基を有する高分子化合物は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、上記熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、上記熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

- [0116] また、アミノ基を有する高分子化合物の含有量は、上記アミノ基含有化合物と同様、上記熱可塑性エラストマーの側鎖に対する該化合物中の窒素原子数(当量)で規定することもできるが、該高分子化合物の構造、分子量等により該熱可塑性エラストマーとの相互作用を有効に形成できないアミノ基が存在する場合がある。

そのため、アミノ基を有する高分子化合物の含有量は、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1〜200質量部であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが特に好ましい。

- [0117] 上記金属塩は、金属元素を少なくとも1つ含む化合物であれば特に限定されず、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlからなる群から選択される1種以上の金属元素を含む化合物であることが好ましい。

上記金属塩としては、具体的には、例えば、これらの1種以上の金属元素を含むギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1〜20の飽和脂肪酸塩、(メタ)アクリル酸塩等の不飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド(炭素数1〜12のアルコールとの反応物)、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体等が挙げられる。

ここで、「ジケトンとの錯体」とは、例えば、1, 3-ジケトン(例えば、アセチルアセトン)等が金属原子に配位した錯体をいう。

- [0118] これらのうち、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪がより改善される観点から、金属元素としてはTi、Al、Znが好ましく、金属塩としてはこれらの酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1〜20の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド(炭素数1〜12のアルコールとの反応物)、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体が好ましく、ステアリン酸塩等の炭素数1〜20の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド(炭素数1〜12のア

ルコールとの反応物)、ジケトンとの錯体が特に好ましい。

[0119] 上記金属塩は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、上記熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、上記熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

[0120] 上記金属塩の含有量は、上記熱可塑性エラストマーに含有するカルボニル基に対して、0.05～1.5当量であることが好ましく、0.1～1.0当量であることがより好ましく、0.2～1.0当量であることが特に好ましい。上記金属塩の含有量がこの範囲であれば、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪、機械的強度および硬度等の物性が改善されるため好ましい。

[0121] また、上記金属塩は、その金属のとりうるすべての水酸化物、金属アルコキシド、または、カルボン酸塩等を用いることができる。例えば、水酸化物を例にとると、金属が鉄の場合は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ をそれぞれ単独で用いても、混合して用いてもよい。

さらに、上記金属塩は、上述したように、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlからなる群から選択される1種以上の金属元素を含む化合物であることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲でこれら以外の金属元素を含有してもよい。これら以外の金属元素の含有率は、特に限定されないが、例えば、上記金属塩中の全金属元素に対して、1～50モル%であることが好ましい。

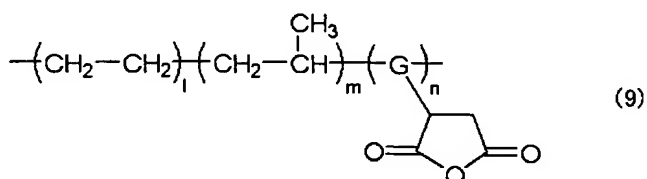
[0122] 上記無水マレイン酸変性ポリマーは、上記エラストマー性ポリマーを無水マレイン酸で変性して得られるポリマーのことであり、該無水マレイン酸変性ポリマーの側鎖は、無水マレイン酸残基および含窒素複素環以外の官能基を有していてもよいが、無水マレイン酸残基のみを有していることが好ましい。

[0123] 上記無水マレイン酸残基は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖または末端に導入(変性)され、該エラストマー性ポリマーの主鎖に導入されることはない。また、上記無水マレイン酸残基は、環状酸無水物基であり、環状酸無水物基(部分)が開環することもない。

したがって、上記無水マレイン酸変性熱可塑性ポリマーとしては、例えば、下記式(

9)のように、無水マレイン酸のエチレン性不飽和結合部分がエラストマー性ポリマーと反応して得られる、側鎖に環状酸無水物基を有し含窒素複素環を有しない熱可塑性のエラストマーが挙げられ、その具体例としては、上記したカルボニル含有基変性エラストマーで例示したものが挙げられる。

[0124] [化12]



(式中、Gはエチレン残基またはプロピレン残基であり、l、mおよびnはそれぞれ独立に0.1～80の数を表す。)

[0125] 無水マレイン酸変性量は、優れたリサイクル性を損なわず、圧縮永久歪を改善できる観点から、上記エラストマー性ポリマーの主鎖部分100モル%に対して、好ましくは0.1～50モル%であり、より好ましくは0.3～30モル%であり、特に好ましくは0.5～10モル%である。

[0126] 上記無水マレイン酸変性ポリマーは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、上記熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、上記熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

[0127] 上記無水マレイン酸変性ポリマーの含有量は、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましい。上記無水マレイン酸変性ポリマーの含有量がこの範囲であれば、得られる熱可塑性エラストマー組成物の加工性および機械的強度が改善されるため好ましい。

[0128] 老化防止剤としては、具体的には、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、具体的には、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられる。

顔料としては、具体的には、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リト

ボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられる。

- [0129] 可塑剤としては、具体的には、例えば、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クエン酸等の誘導体をはじめ、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ系等が挙げられる。

揺変性付与剤としては、具体的には、例えば、ベントン、無水ケイ酸、ケイ酸誘導体、尿素誘導体等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、具体的には、例えば、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系等が挙げられる。

難燃剤としては、具体的には、例えば、TCP等のリン系、塩素化パラフィン、パークロルペンタシクロデカン等のハロゲン系、酸化アンチモン等のアンチモン系、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

- [0130] 溶剤としては、具体的には、例えば、ヘキサン、トルエンなどの炭化水素系；テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素系；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系；酢酸エチルなどのエステル系；等が挙げられる。

界面活性剤（レベリング剤）としては、具体的には、例えば、ポリブチルアクリレート、ポリジメチルシロキサン、変性シリコーン化合物、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

脱水剤としては、具体的には、例えば、ビニルシラン等が挙げられる。

- [0131] 防錆剤としては、具体的には、例えば、ジंकホスフェート、タンニン酸誘導体、リン酸エステル、塩基性スルホン酸塩、各種防錆顔料等が挙げられる。

接着付与剤としては、具体的には、例えば、公知のシランカップリング剤、アルコキシシリル基を有するシラン化合物、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等が挙げられる。より具体的には、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

帯電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールや

エチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

- [0132] 可塑剤の含有量は、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～50質量部であることが好ましく、1～30質量部であることがより好ましい。その他の添加剤の含有量は、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがより好ましい。
- [0133] 上記熱可塑性エラストマーは自己架橋できるものもあるが、本発明の目的を損わない範囲で、上述した加硫ゴム組成物と同様、加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤、加硫遅延剤等を併用することもできる。
- [0134] 上記熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、上記熱可塑性エラストマーと、必要に応じて含有してもよい各種添加剤等とを、ロール、ニーダー、押出し機、万能攪拌機等により混合すればよい。
- [0135] 上記熱可塑性エラストマー組成物を(加硫剤により)永久架橋させる場合の硬化条件は、配合する各種成分等に応じて適宜選択することができ、特に制限されない。例えば、130～200℃の温度で、5～60分で硬化させる硬化条件が好ましい。
- [0136] 熱可塑性エラストマー(組成物)は、約80～200℃に加熱することにより三次元の架橋結合(架橋構造)が解離して軟化し、流動性が付与される。分子間または分子内で形成されている側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。
- 軟化し、流動性が付与された熱可塑性エラストマー(組成物)を約80℃以下に放置にすると、解離した三次元の架橋結合(架橋構造)が再び結合して硬化する。この繰り返しにより、熱可塑性エラストマー(組成物)はリサイクル性が発現する。
- [0137] このような熱可塑性エラストマー組成物を加硫ゴム組成物からなる部材同士の接着に用いることにより、接着部の解体が容易となるためリサイクル性を保持することが可能となり、また接着性にも優れるため非常に有用である。

実施例

- [0138] 次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<熱可塑性エラストマー組成物の調製>

190℃に加熱した加圧ニーダーに、無水マレイン酸変成EPM(タフマーMP0620

、エチレン含有量70質量%、三井化学社製) 300. 0gを添加し、1〜5分間の素練りの後、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール2. 49g(0. 03mol)を添加して20分間混練して熱可塑性エラストマーAを調整した。得られた熱可塑性エラストマーAは、IRスペクトルの分析によりトリアゾール環が導入されたポリマーであることを確認した。

得られた熱可塑性エラストマーA100質量部に、カーボンブラック(シーストV、三菱化学社製) 10質量部を添加し、パンバリーミキサーにより均一となるまで十分に混練した熱可塑性エラストマー組成物Aを調整した。

[0139] <加硫ゴム組成物の調製>

(1) 加硫ゴム組成物A

EPDM100質量部に対して、下記表1に示す組成成分(質量部)で、カーボンブラック(充填剤)、オイル(軟化剤)、酸化亜鉛(加硫助剤)、ステアリン酸(加硫助剤)、硫黄(加硫剤)およびノクセラー(加硫促進剤)を添加し、パンバリーミキサーで均一に分散させて得られたものを用いた。なお、EPDMとしては、EP57(エチレン含有量56質量%、JSR社製)を用いた。

得られた加硫ゴム組成物Aを、200℃、10分間加熱プレス(プレス圧2MPa)することで、加硫ゴムシートA(厚さ:2mm、幅:25mm)を作製した。

[0140] [表1]

表 1		
配合物	商品名(製造元)	配合量
カーボンブラック	シーストV(三菱化学社製)	100
オイル	プロセスオイル(昭和シェル社製)	50
酸化亜鉛	酸化亜鉛3種(正同化学工業社製)	5
ステアリン酸	ビーズステアリン酸(日本油脂社製)	1
硫黄	油処理硫黄(細井化学工業社製)	1
加硫促進剤	ノクセラーNS-P(大内新興化学工業社製)	3.5

[0141] (2) 加硫ゴム組成物B

EPDMとしてEP24(エチレン含有量49質量%、JSR社製)を用いた以外は、上記と同様の方法により、加硫ゴム組成物Bおよび加硫ゴムシートBを作製した。

[0142] (3) 加硫ゴム組成物C

EPDMとしてEP27(エチレン含有量44質量%、JSR社製)を用いた以外は、上記と同様の方法により、加硫ゴム組成物Cおよび加硫ゴムシートCを作製した。

[0143] (実施例1)

得られた加硫ゴムシートAの2枚を、隙間(5mm)をあけて左右対称に並べ、その隙間と同様の幅の熱可塑性エラストマー組成物A(厚さ3mm)をおき、加硫ゴムシートAと熱可塑性エラストマー組成物Aを横一列に並べた試験片とした。

このように横一列に並べた試験片を上から170℃で5分間プレス(プレス圧2MPa)し、シート状加硫ゴム成形体(厚さ:2mm、幅:25mm)を作製した。

[0144] (比較例1)

熱可塑性エラストマー組成物Aの代わりに、未加硫のEPDMシート(厚さ3mm)を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、シート状加硫ゴム成形体を作製した。

これにより、熱可塑性エラストマーの代わりに、加硫されたEPDM(加硫EPDM)で接着されたシート状加硫ゴム成形体となった。

[0145] (比較例2)

熱可塑性エラストマー組成物Aの代わりに、IR熱可塑性エラストマー組成物(IR組成物)を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、シート状加硫ゴム成形体を作製した。

ここで、IR熱可塑性エラストマー組成物は、以下に示す合成方法で得られたものを用いた。まず、Nipol IR-2200(日本ゼオン社製)300gと無水マレイン酸50gとを、加圧ニーダーで210℃、40分間混合して無水マレイン化IRを合成し、これに3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール5.8g(0.07mol)を添加して20分間混練することでIR熱可塑性エラストマーを調整した。得られたIR熱可塑性エラストマーは、IRスペクトルの分析によりトリアゾール環が導入されたポリマーであることを確認した。得られたIR熱可塑性エラストマー100質量部に、カーボンブラック(シーストV、三菱化学社製)10質量部を添加し、バンバリーミキサーにより均一となるまで十分に混練したIR熱可塑性エラストマー組成物を調整した。

[0146] <破断強度>

得られた各シート状加硫ゴム成形体から、加硫ゴムシートAの接着界面がダンベルの中心となるように、3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度50mm/分での引張試験をJIS K6251に準拠して行い、破断強度(T_B)[MPa]を室温(25℃)にて

測定した。その結果を下記表2に示す。

なお、下記表2中、「材破」とは、接着に用いた熱可塑性エラストマー組成物Aおよび加硫EPDMが凝集破壊したことを示し、「界面破壊」とは、IR熱可塑性エラストマー組成物と加硫ゴムシートAとの界面が破壊したことを示す。

[0147] <リサイクル性>

得られた各シート状加硫ゴム成形体を細かく切断して再度プレス成形し、継ぎ目のない一体化したシートが作製できる回数で評価した。

10回以上作製できたものを「○」とし、1回も作製できなかったものを「×」とした。その結果を下記表2に示す。

[0148] [表2]

表 2			
	実施例 1	比較例 1	比較例 2
接着部	組成物 A	加硫 E P D M	I R 組成物
破断強度 (MP a)	1.5 (材破)	3.1 (材破)	0.2 (界面破壊)
リサイクル性	○	×	○

[0149] 上記表2に示す結果から、熱可塑性エラストマー組成物Aを用いた加硫ゴム組成物の接着は、破断接着力が1MPa以上となり、かつ、リサイクル性を有していることが分かった。また、比較例1に示す、接着部に加硫EPDMを用いた接着では、破断強度は高いがリサイクル性を有しておらず、比較例2に示す、加硫ゴム組成物のゴム成分を形成するモノマー単位を有しないIR熱可塑性エラストマー組成物を用いた接着では、破断強度が著しく低くなることが分かった。

[0150] (実施例2〜6、比較例3)

次に、熱可塑性エラストマー組成物のカーボンブラック含有量の差による破断強度の変化を調べた。

熱可塑性エラストマーAに、カーボンブラック(シーストV、三菱化学社製)を下記表3に示す質量部で投入し、バンバリーミキサーにより均一となるまで十分に混練した熱可塑性エラストマー組成物を調整した。なお、実施例3で得られた熱可塑性エラストマー組成物は、上記で得られた熱可塑性エラストマー組成物Aと同じものである。

得られた各熱可塑性エラストマー組成物の加工性を以下に示す方法により測定し

た。その結果を下記表3に示す。

[0151] <加工性>

熱可塑性エラストマーAにカーボンブラックを投入し、それらをバンバリーミキサーで混練した際に、それらがまとまって塊状になるか、まとまらず粒状になるかを調べた。その結果、下記表3に示すように、実施例2〜6では全て塊状となったため「○」と評価した。なお、比較例3ではカーボンブラックを用いていないため、「―」と記載した。

[0152] また、得られた各熱可塑性エラストマー組成物と上記で得られた加硫ゴムシートとを用いて、実施例1と同様の方法により、シート状加硫ゴム成形体を作製した。

得られた各シート状加硫ゴム成形体について、破断強度およびリサイクル性を上述した方法により測定した。その結果を下記表3に示す。

[0153] [表3]

表 3						
	比較例 3	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
熱可塑性エラストマー A	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	0	5	10	30	50	100
加工性	―	○	○	○	○	○
破断強度 (MPa)	0.7	1.2	1.5	2.0	2.4	3.4
リサイクル性	○	○	○	○	○	○

[0154] 上記表3に示す結果から、カーボンブラックの含有量を上記で得られた加硫ゴム組成物と同程度に増加させることにより、破断強度が増加することが分かった。

[0155] (実施例7〜9)

次に、熱可塑性エラストマー組成物と加硫ゴム組成物のエチレン含有量の差による破断強度の変化を調べた。

熱可塑性エラストマー組成物としては、上記で得られた熱可塑性エラストマー組成物Aを用いた。

加硫ゴム組成物としては、上記で得られた加硫ゴム組成物A〜C(加硫ゴムシートA〜C)を用いた。

[0156] 熱可塑性エラストマー組成物Aと、加硫ゴムシートA〜Cのそれぞれとを用いて、実施例1と同様の方法により、シート状加硫ゴム成形体を作製した。なお、実施例7で得られたシート状加硫ゴム成形体は、実施例1で得られたシート状加硫ゴム成形体と同じものである。

得られた各シート状加硫ゴム成形体について、破断強度を上述した方法により測定した。その結果を下記表4に示す。

[0157] [表4]

表 4

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
熱可塑性エラストマー組成物A エチレン含有量（質量％）	70	70	70
加硫ゴム組成物A エチレン含有量（質量％）	56		
加硫ゴム組成物B エチレン含有量（質量％）		49	
加硫ゴム組成物C エチレン含有量（質量％）			44
エチレン含有量差（質量％）	14	21	26
破断強度（MPa）	1.5	1.1	0.9

[0158] 上記表4に示す結果から、エチレン含有質量％の差が25質量％以下であると、破断強度がより優れる結果となることが分かった。

[0159] （実施例10）

得られた加硫ゴムシートAの2枚を、隙間（3mm）をあけて左右対称に並べた状態に保持し、その隙間に、射出成形機（J110ELIII、日本製鉄所社製社製）を用いて、射出圧力4MPaで熔融状態とした熱可塑性エラストマー組成物Aを充填した。充填後、圧力を加えた状態で室温まで冷却し、シート状加硫ゴム成形体（厚さ：2mm、幅：25mm、長さ：80mm）を作製した。

得られたシート状加硫ゴム成形体について、破断強度およびリサイクル性を上述した方法により測定した。その結果を下記表5に示す。

[0160] [表5]

表 5

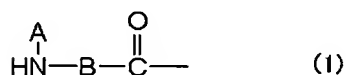
	実施例10
接着部	組成物A
破断強度 （MPa）	1.6 （材破）
リサイクル性	○

[0161] 上記表5に示す結果から、熱可塑性エラストマー組成物Aを用いた射出による加硫ゴム組成物の接着であっても、破断接着力が1MPa以上となり、かつ、リサイクル性を有していることが分かった。

請求の範囲

- [1] 熱可塑性エラストマー組成物を用いる加硫ゴム組成物の接着方法であって、
 前記熱可塑性エラストマー組成物が、熱可塑性エラストマーと充填剤とを含有し、
 前記熱可塑性エラストマーが、主鎖の少なくとも一部に前記加硫ゴム組成物のゴム成分を形成するモノマー単位を有し、かつ、下記式(1)で表される構造および／または含窒素複素環を含有する側鎖を有し、
 前記加硫ゴム組成物からなる第1の部材と第2の部材とを、前記熱可塑性エラストマー組成物を介して接着させる加硫ゴム組成物の接着方法。

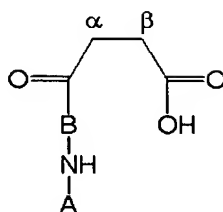
[化1]



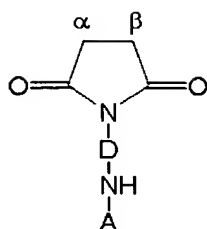
(式中、Aは炭素数1〜30のアルキル基、炭素数7〜20のアラルキル基または炭素数6〜20のアリール基であり、Bは単結合；酸素原子、アミノ基NR'（R'は水素原子または炭素数1〜10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。）

- [2] 前記接着が、溶融させた状態の前記熱可塑性エラストマー組成物を、前記第1の部材および／または前記第2の部材の接着すべき表面に塗布した後、圧着して行われる請求項1に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [3] 前記接着が、溶融させた状態の前記熱可塑性エラストマー組成物を、前記第1の部材と前記第2の部材との間に射出または押出しして行われる請求項1に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [4] 前記接着が、前記熱可塑性エラストマー組成物からなるシート状物を、前記第1の部材および前記第2の部材の接着すべき表面で挟んだ後、該シート状物が溶融する温度以上で加熱圧着して行われる請求項1に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [5] 前記式(1)で表される構造を含有する側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式(2)または(3)で表される構造を含有する請求項1〜4のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

[化2]



(2)



(3)

(式中、Aは炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR' (R' は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

- [6] 前記含窒素複素環を含有する側鎖が、下記式(4)で表される構造を含有する請求項1～5のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

[化3]

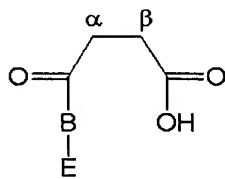


(4)

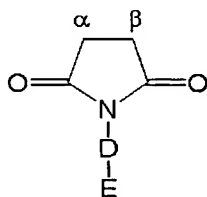
(式中、Eは含窒素複素環であり、Bは単結合；酸素原子、アミノ基NR' (R' は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

- [7] 前記含窒素複素環を含有する側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式(5)または(6)で表される構造を含有する請求項6に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

[化4]



(5)



(6)

(式中、Eは含窒素複素環であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR' (R' は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

- [8] 前記含窒素複素環が、5または6員環である請求項1〜7のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [9] 前記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、ピリジン環、イミダゾール環またはヒダントイン環である請求項8に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [10] 前記加硫ゴム組成物のゴム成分を形成するモノマー単位が、エチレン、プロピレン、イソプレンおよびブタジエンからなる群より選択される少なくとも一種を有し、それと同種の単位を前記熱可塑性エラストマーの主鎖の少なくとも一部に有する請求項1〜9のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [11] 前記加硫ゴム組成物のゴム成分が、エチレンプロピレン非共役ジエン三元共重合体(EPDM)であり、前記熱可塑性エラストマーが、主鎖の少なくとも一部にエチレン単位およびプロピレン単位を有する請求項10に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [12] 前記熱可塑性エラストマーの主鎖を構成するエラストマー性ポリマーが、エチレンプロピレン共重合体(EPM)もしくはエチレンプロピレン非共役ジエン三元共重合体(EPDM)またはこれらの混合物である請求項11に記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [13] 前記加硫ゴム組成物のゴム成分のエチレン含有質量%と前記熱可塑性エラストマーのエチレン含有質量%との差が、25質量%以下である請求項1〜12のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。
- [14] 前記熱可塑性エラストマー組成物が、前記熱可塑性エラストマー100質量部に対して前記充填剤を1〜100質量部含有する請求項1〜13のいずれかに記載の加硫ゴム組成物の接着方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J5/00, 123/16, B29C65/48, 65/70, C08J5/12//B29K21:00,
C08L21:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J1/00-201/10, C08L1/00-101/14, B29C65/48, 65/70, C08J5/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-096671 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-051814 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-035822 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 February, 2004 (05.02.04), Full text & US 2004/010090 A1 & DE 10330291 A1	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 May, 2005 (25.05.05)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No. _____

Copyright Clearance Center

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003479

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 08-282400 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96), Full text (Family: none)	3, 10, 11, 13
Y	JP 08-034076 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 06 February, 1996 (06.02.96), Full text (Family: none)	3, 10, 11, 13
A	JP 2001-288217 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), Full text & DE 10046024 A1 & JP 2001-081240 A & JP 2002-060422 A & US 2004/059060 A1 & US 6746562 B2	1-14
A	JP 2003-329135 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Par. No. [0023] (Family: none)	3, 10, 11, 13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C09J5/00, 123/16, B29C65/48, 65/70, C08J5/12 // B29K21:00, C08L21:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C09J1/00 - 201/10, C08L1/00 - 101/14, B29C65/48, 65/70, C08J5/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-096671 A (横浜ゴム株式会社) 2001. 04. 10, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2004-051814 A (横浜ゴム株式会社) 2004. 02. 19, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2004-035822 A (横浜ゴム株式会社) 2004. 02. 05, 文献全体 &US 2004/010090 A1 &DE 10330291 A1	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 05. 2005

国際調査報告の発送日

14. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 浩 (NAKAMURA, Hiroshi)

4V

9732

電話番号 03-3581-1101 内線 3481

PCT/ISA/210

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 08-282400 A (東洋ゴム工業株式会社) 1996. 10. 29, 文献全体 (ファミリーなし)	3, 10, 11, 13
Y	JP 08-034076 A (昭和電工株式会社) 1996. 02. 06, 文献全体 (ファミ リリーなし)	3, 10, 11, 13
A	JP 2001-288217 A (横浜ゴム株式会社) 2001. 10. 16, 文献全体 &DE 10046024 A1 &JP 2001-081240 A &JP 2002-060422 A &US 2004/059060 A1 &US 6746562 B2	1-14
A	JP 2003-329135 A (東洋ゴム工業株式会社) 2003. 11. 19, 【0023】 (ファミリーなし)	3, 10, 11, 13